

4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159503

(P 2 0 0 0 - 1 5 9 5 0 3 A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C01B 3/50		C01B 3/50	4D006
B01D 71/02	500	B01D 71/02	500 4G040
C22C 27/02	102	C22C 27/02	102 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全4頁)

(21) 出願番号	特願平10-330632	(71) 出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22) 出願日	平成10年11月20日 (1998.11.20)	(72) 発明者	山下 晃生 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72) 発明者	中野 要治 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(74) 代理人	100072844 弁理士 萩原 亮一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Nb合金水素分離膜

(57) 【要約】

【課題】 Nbの高い水素透過性能を維持し、しかも優れた耐水素脆化性を有する水素分離膜を提供すること。

【解決手段】 Nbに、V、Ta、Ni、Ti、Mo及びZrからなる群から選ばれる1種以上の金属元素を添加して合金化してなることを特徴とするNb合金水素分離膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Nbに、V、Ta、Ni、Ti、Mo及びZrからなる群から選ばれる1種以上の金属元素を添加して合金化してなることを特徴とするNb合金水素分離膜。

【請求項2】 前記金属元素がV、Ta、Ti、Mo及びZrからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、該金属元素の添加量が合金中における割合が80原子%以下となる量であることを特徴とする請求項1に記載のNb合金水素分離膜。

【請求項3】 前記金属元素がNiであり、該金属元素の添加量が合金中における割合が10原子%未満となる量であることを特徴とする請求項1に記載のNb合金水素分離膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は優れた水素透過性能及び耐水素脆化性を有する水素分離膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 水素を含む混合ガスから水素を選択的に透過させることができる水素分離膜は、高純度水素製造装置の構成部材として有用なものである。現在、水素分離膜としては主として純PdやPd合金膜が使用されている。しかし、純Pdでは水素透過性能が低く、Pdを基体とする合金膜では、性能向上効果の大きい希土類系元素（例えばY、Gdなど）を添加した場合でも水素透過性能は2～3倍しか向上せず、また、Pd自体が貴金属群に属するため膜コストが高いという欠点がある。そのため、将来的に燃料電池（PEFC）などのシステムに組み込むためには、膜自体のコストを大幅に低減させる必要があり、新しい金属膜を利用した水素分離膜の開発が望まれている。Pdに代わる金属として有望視されているものにNb、V、Ti、Ta、Zrなどがある。これらの金属膜の高水素透過性は、水素固溶量が大きいことに起因しており、水素透過性能は純Pdの10～1000倍程度まで向上する。しかし、これらの金属群は、水素が固溶する際に水素化反応（発熱反応）が起こりやすく、水素化物が形成されることが知られている。そのため、使用時の温度履歴や水素圧の変化によって水素化物の生成、解離が繰り返され、膜内では粒界剥離や微粉化などの水素脆化が起こりやすい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような従来技術の実状に鑑み、前記金属類の高い水素透過性能を維持し、しかも優れた耐水素脆化性を有する水素分離膜を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは高性能水素分離膜を開発すべく鋭意検討の結果、Nbを主成分とし特定の金属を添加して合金化することにより、前記課題

が解決できることを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明は（1）Nbに、V、Ta、Ni、Ti、Mo及びZrからなる群から選ばれる1種以上の金属元素を添加して合金化してなることを特徴とするNb合金水素分離膜、（2）前記金属元素がV、Ta、Ti、Mo及びZrからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、該金属元素の添加量が合金中における割合が80原子%以下となる量であることを特徴とする前記（1）のNb合金水素分離膜、及び（3）前記金属元素がNiであり、該金属元素の添加量が合金中における割合が10原子%未満となる量であることを特徴とする前記（1）のNb合金水素分離膜である。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の水素分離膜を構成するNb合金は、Nbを主成分とし、これにV、Ta、Ni、Ti、Mo及びZrからなる群から選ばれる1種以上の合金形成用の金属元素を添加して合金化したものである。前記金属元素を添加して合金化することにより、純Nbに比較して水素透過性能は低下するが、耐水素脆化性を向上させることができる。前記金属元素の添加割合は、金属元素がV、Ta、Ti、Mo及びZrからなる群から選ばれる1種以上の元素である場合には、合金中における割合が80原子%以下とし、金属元素がNiである場合には合金中における割合が10原子%未満となるようにする。金属元素の添加割合は多い方が耐水素脆化性の向上に効果があるが、前記上限値を超えると水素透過性能が著しく低下するので好ましくない。

【0006】 金属元素の添加割合が少ないと耐水素脆化性の向上効果が小さいので、金属元素の添加割合の好ましい範囲は、それぞれ原子%でV：10～80%、Ta：10～80%、Ni：3～10%（10%を含まず）、Ti：10～80%（特に20～80%）、Mo：10～80%（特に50～80%）、Zr：10～80%（特に50～80%）の範囲である。

【0007】

【実施例】 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

（実施例） Nbに各種合金形成用金属元素を添加して合金化した本発明の水素分離膜を作製し、膜性能及び金属元素の添加効果を調べた。供試材はNbに対するV、Ta、Ni、Ti、Mo及びZrの配合量を表1に示すように変化させ、Arガス雰囲気でアーク溶解し、その後、4段式小型ロール圧延機で膜厚0.1mmの金属膜とすることによって作製した。得られた金属膜について水素透過性能評価及び耐水素脆化性評価を行った。

【0008】 各評価試験は次の方法によって行った。

① 水素透過性能評価

作製した水素分離膜（金属膜）を試験セルにセットして773Kに加熱し、その片側に水素ガスを流通させ、反対側に透過した水素のガス流量を測定した。

② 耐水素脆化性評価

耐水素脆化性は、水素化物を生じる臨界温度（下限温度）により評価した。具体的には、それぞれの試料について所定の温度Tにおける水素分圧P及び水素固溶量C（ $=H/Nb$ モル比）を求める作業を繰り返し、P（圧力）-C（水素濃度）-T（温度）状態図を作成し、そのP-C-T線図より全水素圧域で水素化物を生じなくなる温度（臨界温度）を求めた。P-C-T線図上では、プラトー域（平行線図上）が水素化反応（水素化物の生成過程）に相当するため、プラトー域が消滅する上限温度が臨界温度となる。水素環境下の化学反応プロセスの場合、反応器自体（水素分離膜）は室温以上の状態（PEFCでは室温～300℃程度）に置かれやすいので、そのような状態下でも水素化物が生じにくいこと（臨界温度が低いこと）が耐水素脆化性に優れた水素分離膜の要件の一つである。

【0009】性能試験結果を表1に示す。比較のために、純Nb膜及び従来材である純Pd膜を作製し、上記実施例の合金と同様に評価し、その結果も表1に示した。純Nb膜（No. 2）を基準にして他の合金をみると、いずれの合金も水素透過性能は低下していることがわかる。しかし、本発明材は従来材の純Pd（No. 1）と比較して10倍以上の水素透過性能を有してい

る。また、水素化物を生成しない臨界温度は、純Nbと比較してNb-V（No. 3～6）、Nb-Ta（No. 7～10）いずれの合金も、小さくなっている。Nb-Ni合金については、Ni添加量3%（No. 11）で臨界温度が120℃まで低下し、水素透過性能の低下も小さい。比較材であるNi添加材10%（No. 12）では水素透過性能の低下が著しい。これは、NbとNiの金属間化合物が析出した2相分離状態となっているためである。2相分離状態とは、Nbマトリックス内に金属元素がランダムに固溶した状態から、ある規則性をもったNb-NiやNb-Ni₂などの金属間化合物が析出した状態を意味する。これらの金属間化合物は各元素どうしの結合力が強いいため、水素原子を取り込んだ場合に水素原子を安定にトラップ（閉じ込める）させるため、水素原子の拡散性が低下し、水素透過性能が低下すると考えられる。また、Nb-Ti（No. 13～15）、Nb-Mo（No. 16, 17）、Nb-Zr（No. 18, 19）合金ではTi、Mo、Zrの添加量が80%以下において水素透過性能は純Pdに比べて10倍以上であり、臨界温度も低く、良好な特性を示した。

【0010】

【表1】

表1

供試材 No.	組成 (at%)	水素透過係数 ($\text{mol}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2}$)	臨界温度 (℃)	2相分離	備考
1	純Pd	0.019×10^{-9}	300	無し	従来材
2	純Nb	1.2×10^{-9}	170	無し	比較材
3	Nb-10V	0.81×10^{-9}	140	無し	本発明材
4	Nb-20V	0.82×10^{-9}	110	↑	本発明材
5	Nb-50V	0.60×10^{-9}	30	↑	本発明材
6	Nb-80V	0.24×10^{-9}	-50	↑	本発明材
7	Nb-10Ta	0.89×10^{-9}	140	無し	本発明材
8	Nb-20Ta	0.80×10^{-9}	120	↑	本発明材
9	Nb-50Ta	0.52×10^{-9}	40	↑	本発明材
10	Nb-80Ta	0.24×10^{-9}	-40	↑	本発明材
11	Nb-3Ni	0.97×10^{-9}	120	無し	本発明材
12	Nb-10Ni	0.12×10^{-9}	80	有り	比較材
13	Nb-20Ti	0.94×10^{-9}	130	無し	本発明材
14	Nb-50Ti	0.56×10^{-9}	60	↑	本発明材
15	Nb-80Ti	0.19×10^{-9}	-10	↑	本発明材
16	Nb-50Mo	0.60×10^{-9}	20	無し	本発明材
17	Nb-80Mo	0.26×10^{-9}	-50	↑	本発明材
18	Nb-50Zr	0.83×10^{-9}	50	無し	本発明材
19	Nb-80Zr	0.61×10^{-9}	-20	↑	本発明材

【0011】

50 【発明の効果】本発明は、Nbに対してV、Ta、N

i、Ti、Mo及びZrからなる群から選ばれる1種以上の金属元素を許容量範囲内で添加することにより、優れた水素透過性能と耐水素脆化性を備えた水素分離膜の

提供を可能にし、燃料電池への適用など用途の拡大を可能にするものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA41 KE16P LA06 MA03
MA31 MB03 MB20 MC02X
NA50 PA01 PB66 PC80
4G040 FA06 FB01 FC07 FD07 FE01